

O4—N2—C4—C5	-41 (1)	O4'—N2'—C4'—C5'	-105.0 (8)
O4—N2—C4—C3	78 (1)	O4'—N2'—C4'—C3'	138.6 (7)
O4—N2—C4—C7	-162.8 (8)	O4'—N2'—C4'—C7'	17 (1)
O5—C9—C2—C5	77.6 (8)	O5'—C9'—C2'—C5'	-12 (1)
O5—C9—C2—C1	-163.3 (7)	O5'—C9'—C2'—C1'	-137.8 (7)
O5—C9—C2—C3	-45 (1)	O5'—C9'—C2'—C3'	107.5 (7)
O6—C9—O5—C10	-2 (1)	O6'—C9'—O5'—C10'	5 (1)
O6—C9—C2—C5	-101.5 (9)	O6'—C9'—C2'—C5'	168.4 (7)
O6—C9—C2—C1	18 (1)	O6'—C9'—C2'—C1'	42 (1)
O6—C9—C2—C3	135.7 (8)	O6'—C9'—C2'—C3'	-72 (1)

Data collection: Enraf-Nonius CAD-4 diffractometer software (Version 5.0). θ -scan width of $1.5(1.05 + \tan\theta)^\circ$. Scan recorded as 96 steps with two outermost 16-step blocks for background determination, θ scan speed = $8.24\text{--}1.10^\circ \text{ min}^{-1}$. All crystallographic calculations performed with the *TEXSAN* system (Molecular Structure Corporation, 1987) on Digital Equipment Corporation MicroVAX II and VAXStation II computers. Structure solution with *MITHRIL* (Gilmore, 1983). The figures were drawn with *ORTEP* (Johnson, 1976) inlaid in the *TEXSAN* system. *PLOTMD* (Luo, Ammon & Gilliland, 1989) was used to display the drawings on a VAXStation monitor, add labels and prepare files for a Hewlett-Packard Laserjet II printer.

The instrumentation used in this work was obtained in part with grants from the National Science Foundation (CHE-84-02155) and the National Institutes of Health (RR-03354).

Lists of structure factors, anisotropic thermal parameters, H-atom coordinates and complete geometry have been deposited with the British Library Document Supply Centre as Supplementary Publication No. SUP 71081 (21 pp.). Copies may be obtained through The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF reference: CR1046]

References

- Ammon, H. L., Choi, C. S., Damavarapu, R., Iyer, S. & Alster, J. (1990). *Acta Cryst.* **C46**, 295–298.
- Bashir-Hashemi, A. (1993). Unpublished results.
- Bashir-Hashemi, A., Ammon, H. L. & Choi, C. S. (1990). *J. Org. Chem.* **55**, 416–420.
- Eaton, P. E., Pramod, K. & Gilardi, R. (1990). *J. Org. Chem.* **55**, 5746–5750.
- Eaton, P. E., Ravi Shankar, B. K., Price, G. D., Pluth, J. J., Gilbert, E. E., Alster, J. & Sandus, O. (1984). *J. Org. Chem.* **49**, 185–186.
- Gilardi, R., Maggini, M. & Eaton, P. E. (1988). *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 7232–7234.
- Gilmore, C. J. (1983). *MITHRIL. A Computer Program for the Automatic Solution of Crystal Structures*. Univ. of Glasgow, Scotland.
- Johnson, C. K. (1976). *ORTEP II*. Report ORNL-5138. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee, USA.
- Luo, J., Ammon, H. L. & Gilliland, G. (1989). *J. Appl. Cryst.* **22**, 186.
- Molecular Structure Corporation (1987). *TEXSAN. TEXRAY Structure Analysis Package*, Version 2. MSC, 3200A Research Forest Drive, The Woodlands, Texas, USA.
- Moriarty, R. M., Khosrowshahi, J. S., Miller, R. S., Flippen-Anderson, J. & Gilardi, R. (1989). *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 8943–8944.

Acta Cryst. (1993). **C49**, 1643–1646

Phosphor(V)-Hydrazin-Sauerstoff-Achtring mit Boot-Sessel-Konformation

UDO ENGELHARDT UND BRIGITTE STROMBURG

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Freien Universität Berlin, Fabbeckstrasse 34-36, D-1000 Berlin 33, Deutschland

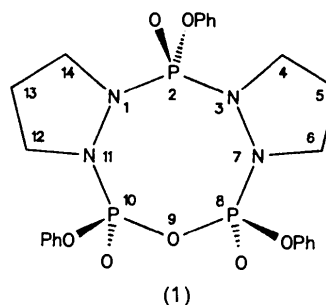
(Eingegangen am 8. September 1992; angenommen am 3. Februar 1993)

Abstract

The compound 2,8,10-triphenoxy-9-oxa-1,3,7,11-tetraaza-2 λ^5 ,8 λ^5 ,10 λ^5 -triphosphatricyclo[9.3.0.0^{3,7}]-tetradecane 2,8,10-trioxide was formed by hydrolysis as a byproduct during the synthesis of phosphoric acid-pyrazolidine ring compounds in our laboratory. The central inorganic eight-membered ring has a boat-chair conformation (approximate *m* symmetry) with a *cis/trans/trans* substituent pattern (O and O-phenyl) at the three P^V atoms. The C atoms of the pyrazolidine rings not bonded to N are disordered as a result of the high flexibility of these organic five-membered rings. The bond angle at the ring O atom in the P—O—P moiety is rather large [131.3 (7)°]. Bond distances and the other bond angles are in the expected ranges with mean values: N—N 1.437 (9), P—N 1.654 (9), P—O(ring) 1.595 (6), P—O(exocyclic) 1.58 (1), P=O 1.451 (8) Å.

Bemerkungen

Da nur sehr wenige Strukturen anorganischer, nicht-alternierender Heterocyclen mittlerer Ringgröße bekannt sind und in der neuen, in unserem Laboratorium erstmals erhaltenen Verbindung aus spektroskopischen Daten eine Achtringstruktur (1) erwartet werden konnte, deren Daten im Vergleich mit verwandten Phosphor(V)-Hydrazin-Sechsringen interessant erschienen, haben wir die Strukturuntersuchung durchgeführt. Die Verfeinerung der



Lagen aller Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren ergab zunächst für die nicht an N gebundenen Kohlenstoffatome C(20) und C(23) (Numerierungsschema siehe Fig. 1) ungewöhnlich hohe Werte. Die Lage dieser C-Atome (fast ebene Fünfringe), die Abstände zu den Nachbaratomen und die Haupttrichtungen der Schwingungsellipsoide senkrecht zur betreffenden Ringebene deuteten an, daß die so erhaltenen Positionen gemittelten Lagen zweier geometrisch möglicher Positionen entsprachen. Die Pyrazolidinringe sind offensichtlich auch im Kristall so flexibel, daß ein Durchschwingen der CH₂-Gruppen durch die Ringebene möglich ist. Auch eine statische Fehlordnung ist denkbar. Die Lagen der betreffenden C-Atome ließen sich mit plausiblen isotropen Temperaturfaktoren als 'Splitatome' C(201)/C(202) bzw. C(231)/C(232) mit Populationsparametern 0,53/0,47 bzw. 0,50/0,50 (aus Kleinst-Quadrat-Verfeinerung) verfeinern. Da die Lage der H-Atome an diesen Splitatomen und an den ihnen benachbarten CH₂-Gruppen von der Lage der Splitatome abhängen, wurden die Lagen der betreffenden H-Atome ebenfalls als 'Splitlagen' geometrisch berechnet und nicht mit verfeinert. Ihre Lageparameter wurden nach jeder Verfeinerung der übrigen Atome neu angeglichen, bis sich keine relevanten Veränderungen mehr ergaben. Durch dieses Verfahren ergaben sich deutlich verbesserte C—C-Abstände und Winkel in den Pyrazolidin-Ringen, während die *R*-Werte sich nur geringfügig verbesserten: *R* von 0,045 nach 0,044; *wR* von 0,024 nach 0,023. Die Boot-Sessel-Konformation des zentralen

anorganischen Achtring-Heterocyclus ist in der Seitenansicht (Fig. 2) gut zu erkennen. Die Substituenten an P(1) und P(2) stehen *cis* zueinander und ihrerseits *trans* zu den entsprechenden Substituenten an P(3). Die N—N-Bindungsabstände entsprechen weitgehend denen in verwandten P^V-Pyrazolidin-Sechsringen (Engelhardt & Stromburg, 1992, 1993). Dies trifft auch für die übrigen vergleichbaren Bindungsabstände und Bindungswinkel um die tetraedrisch koordinierten P-Atome zu. Der Bindungswinkel am Ringsauerstoff ist mit 131,3 (7)° bemerkenswert groß.

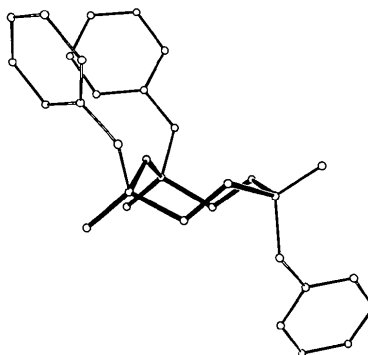


Fig. 2. Die Boot-Sessel Konformation des zentralen anorganischen Achtrings (die annellierten Pyrazolidin-Ringe sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

Experimentelles

Kristalldaten

C₂₄H₂₇N₄O₇P₃

M_r = 576,423

Monoklin

Cc

a = 16,450 (2) Å

b = 9,781 (2) Å

c = 17,818 (2) Å

β = 110,78 (1)°

V = 2680 (1) Å³

Z = 4

D_x = 1,428 Mg m⁻³

Mo Kα Strahlung

λ = 0,71069 Å

Gitterparameter aus 25 Reflexen

θ = 5–17°

μ = 0,2647 mm⁻¹

T = 293 K

Plättchen

0,25 × 0,15 × 0,10 mm

Farblos

Kristallquelle: Synthese in unserem Labor, Kristalle aus THF (Fp 479 K)

Datensammlung

CAD-4 (Enraf-Nonius)

Diffraktometer

ω/2θ Abtastung

Absorptionskorrektur:

keine

1789 gemessene Reflexe

1716 unabhängige Reflexe

1432 beobachtete Reflexe

[*I* > 2σ(*I*)]

*R*_{int} = 0,031

θ_{max} = 25°

h = -19 → 0

k = 0 → 10

l = -17 → 18

4 Kontrollreflexe

gemessen nach je 300

Reflexen

Intensitätsschwankung:

1,2%

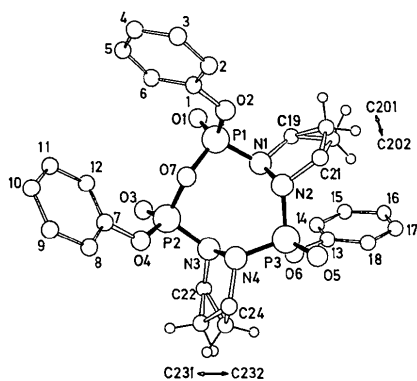


Fig. 1. Molekülgestalt und Numerierungsschema für die asymmetrische Einheit [Die Numerierung entspricht nicht der durch die Nomenklaturregeln vorgegebenen Numerierung der Ringatome in der chemischen Formel (1)]. Die Numerierung der H-Atome folgt dem Schema: H(2) bis H(6), H(7) bis H(12) und H(13) bis H(18) an den entsprechend nummerierten C-Atomen der Phenylringe; H(1911), H(1912), H(2011), H(2012), H(2111), H(2112) an C(19), C(201) und C(21) sind die gesetzten H-Atome für die Position von C(201); H(1921), H(1922), H(2021) usw. die entsprechenden für die Position C(202). Entsprechende Numerierungen gelten für die H-Atome an C(22), C(231), C(232) und C(24).

Verfeinerung

Verfeinerung auf F $R = 0,044$ $wR = 0,023$ $S = 1,58$

1666 Reflexe

385 Parameter

H-Atome: siehe Text

 $w = 1/\sigma^2(F_o)$ $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0,2$ $\Delta\rho_{\max} = 0,41 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ $\Delta\rho_{\min} = -0,39 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ Extinktionskorrektur: isotrop
(Larson, 1967)Extinktionskoeffizient:
1,6 (1)Atomformfaktoren aus
Cromer & Mann (1968);
Stewart, Davidson &
Simpson (1965)

P(1)—N(1)—N(2)	115,3 (7)	P(2)—N(3)—N(4)	114,6 (5)
P(1)—N(1)—C(19)	116,2 (6)	P(2)—N(3)—C(22)	119,6 (5)
C(19)—N(1)—N(2)	107,3 (5)	C(22)—N(3)—N(4)	108,4 (5)
Winkelsumme um N(1)	338,8 (1,1)	Winkelsumme um N(3)	342,6 (9)

P(3)—N(2)—N(1)	120,5 (4)	P(3)—N(4)—N(3)	113,8 (5)
P(3)—N(2)—C(21)	121,4 (5)	P(3)—N(4)—C(24)	119,2 (6)
C(21)—N(2)—N(1)	107,7 (5)	C(24)—N(4)—N(3)	107,0 (5)
Winkelsumme um N(2)	349,6 (8)	Winkelsumme um N(4)	340,0 (9)

N(1)—P(1)—O(7)	104,7 (5)	N(3)—P(2)—O(7)	103,2 (3)
N(2)—P(3)—N(4)	105,9 (4)	P(1)—O(7)—P(2)	131,3 (7)
P(1)—O(2)—C(1)	126 (2)	P(2)—O(4)—C(7)	127,2 (4)
P(3)—O(6)—C(13)	124,7 (4)		
exocyclische O—P—O (Mittelwert)	116,0 (6)		

endocyclische Torsionswinkel			
P(1)—N(1)—N(2)—P(3)	111,5 (7)	P(2)—N(3)—N(4)—P(3)	-118,7 (5)
O(7)—P(1)—N(1)—N(2)	-56 (1)	O(7)—P(2)—N(3)—N(4)	52,5 (5)
P(1)—O(7)—P(2)—N(3)	-71 (1)	P(2)—O(7)—P(1)—N(1)	-66 (1)
N(1)—N(2)—P(3)—N(4)	-67,4 (6)	N(3)—N(4)—P(3)—N(2)	70,9 (5)

exocyclische Torsionswinkel			
C(19)—N(1)—N(2)—C(21)	28,1 (8)	C(22)—N(3)—N(4)—C(24)	-29,0 (8)

Bei der Darstellung der tricyclischen Verbindung 2,8-Dioxo-2,8-diphenoxy-1,3,7,9-tetraaza- $2\lambda^5,8\lambda^5$ -diphosphatricyclo-[7.3.0.0^{3,7}]dodekan (Engelhardt & Stromburg, 1992) aus Bis(*N*-pyrazolidinophosphorsäurephenylester und Phenoxyphosphoryldichlorid in Gegenwart von Triethylamin in THF absol. wird das Rohprodukt nach Abtrennen des ausgefallenen Triethylaminhydrochlorids und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum mehrmals mit *n*-Hexan extrahiert. Während die ersten Extrakte fast ausschliesslich die gewünschte, oben genannte Verbindung enthalten, kristallisieren aus dem 4. und 5. Auszug farblose Plättchen aus, die laut MS (E_i , 80 eV, m/e 576) und Elementaranalysen sowie NMR-Spektren aus dem Hydrolyseprodukt (1) bestehen: ^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 1,85$ und $2,15$ (*m*, 4H), $3,05$ bis $4,15$ (*m*, 8H), $7,25$ (*m*, 15H, ArH); ^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 26,53$ (*s*), $47,41$ (*s*), $47,49$ (*s*), $47,7$ (*s*), alle Phenyl-C-Signale doppelt im Verhältnis ca 2:1; ^{31}P NMR (CDCl_3): $\delta = -7,3$ (*d*, $36,6$ Hz, 2P), $11,3$ (*t*, $36,6$ Hz, 1P). Durch Umkristallisieren aus THF absol. können für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden. Die Lagen der H-Atome an den Phenylringen wurden zunächst geometrisch ermittelt und anschliessend mit festgehaltenen isotropen Temperaturfaktoren ($U = 0,0485 \text{ \AA}^2$) mit verfeinert (bezüglich H-Atome in den Pyrazolidin-Ringen siehe Text unter *Bemerkungen*). Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst (Programm *MULTAN*; Main, Lessinger, Woolfson, Germain & Declercq, 1977). Alle anderen Rechnungen wurden mit dem Programmsystem *Xtal2.6* (Hall & Stewart, 1989) durchgeführt. f' und f'' für P, O, N und C aus *International Tables for X-ray Crystallography* (1974, Bd. IV).

Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung. Herrn Kollegen Hartl danken wir für die Unterstützung bei den Intensitätsmessungen.

Die Liste der Strukturformfaktoren, anisotropen Temperaturfaktoren, H-Atom-Koordinaten, und vollständigen geometrischen Daten sind bei dem British Library Document Supply Centre (Supplementary Publication No. SUP 71085: 19 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch: The Technical Editor, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England. [CIF Aktenzeichen: SH 1027]

Literatur

Cromer, D. T. & Mann, J. B. (1968). *Acta Cryst.* A24, 321–324.

Tabelle 1. Fraktionelle Atomkoordinaten und äquivalente isotrope thermische Parameter (\AA^2)

$$U_{\text{äq}} = \frac{1}{3} \sum_i \sum_j U_{ij} a_i^* a_j^*$$

	x	y	z	$U_{\text{äq}}$
P(1)	0,5606	0,2076 (2)	0,4857	0,038 (1)
P(2)	0,4677 (2)	-0,0457 (2)	0,4840 (2)	0,038 (1)
P(3)	0,6975 (2)	-0,1083 (2)	0,4850 (2)	0,042 (1)
O(1)	0,4921 (3)	0,2901 (5)	0,4290 (3)	0,049 (3)
O(2)	0,6214 (3)	0,2815 (5)	0,5628 (3)	0,047 (3)
O(3)	0,3841 (3)	-0,0126 (5)	0,4248 (3)	0,048 (3)
O(4)	0,4658 (3)	-0,1222 (4)	0,5613 (3)	0,043 (3)
O(5)	0,7807 (3)	-0,1628 (5)	0,5364 (3)	0,057 (3)
O(6)	0,6667 (3)	-0,1465 (4)	0,3921 (3)	0,045 (3)
O(7)	0,5280 (3)	0,0823 (4)	0,5243 (3)	0,037 (3)
N(1)	0,6256 (4)	0,1388 (5)	0,4437 (3)	0,036 (4)
N(2)	0,6955 (4)	0,0593 (5)	0,4961 (3)	0,041 (4)
N(3)	0,5304 (4)	-0,1385 (6)	0,4498 (3)	0,039 (4)
N(4)	0,6150 (4)	-0,1697 (6)	0,5085 (3)	0,044 (4)
C(1)	0,5956 (5)	0,3443 (7)	0,6227 (4)	0,046 (5)
C(2)	0,6626 (6)	0,3799 (8)	0,6907 (5)	0,062 (6)
C(3)	0,6417 (7)	0,446 (1)	0,7518 (6)	0,078 (7)
C(4)	0,5592 (8)	0,471 (1)	0,7428 (6)	0,076 (7)
C(5)	0,4941 (6)	0,435 (1)	0,6743 (6)	0,071 (7)
C(6)	0,5108 (5)	0,3704 (8)	0,6124 (5)	0,057 (6)
C(7)	0,4332 (5)	-0,0725 (7)	0,6186 (4)	0,038 (4)
C(8)	0,4492 (5)	-0,1519 (8)	0,6847 (5)	0,054 (5)
C(9)	0,4196 (6)	-0,106 (1)	0,7458 (5)	0,061 (6)
C(10)	0,3772 (6)	0,015 (1)	0,7385 (6)	0,065 (6)
C(11)	0,3612 (6)	0,0916 (9)	0,6707 (6)	0,062 (7)
C(12)	0,3879 (5)	0,0486 (8)	0,6085 (5)	0,050 (5)
C(13)	0,7052 (5)	-0,0966 (7)	0,3385 (4)	0,041 (5)
C(14)	0,6503 (5)	-0,042 (1)	0,2682 (5)	0,056 (6)
C(15)	0,6819 (6)	0,0085 (9)	0,2134 (5)	0,065 (7)
C(16)	0,7691 (6)	0,003 (1)	0,2281 (6)	0,071 (7)
C(17)	0,8220 (5)	-0,055 (1)	0,2974 (7)	0,076 (7)
C(18)	0,7914 (5)	-0,1078 (9)	0,3536 (5)	0,054 (5)
C(19)	0,6634 (5)	0,2347 (7)	0,3993 (4)	0,055 (5)
C(201)	0,761 (1)	0,248 (2)	0,464 (1)	0,078 (6) †
C(202)	0,757 (1)	0,219 (2)	0,430 (1)	0,048 (5) †
C(21)	0,7751 (5)	0,1420 (8)	0,5169 (5)	0,069 (6)
C(22)	0,4951 (5)	-0,2641 (7)	0,4030 (5)	0,060 (5)
C(231)	0,525 (1)	-0,373 (2)	0,464 (1)	0,063 (5) †
C(232)	0,564 (1)	-0,377 (2)	0,450 (1)	0,062 (5) †
C(24)	0,6143 (5)	-0,3185 (7)	0,5290 (5)	0,065 (6)

† Isotrop.

Tabelle 2. Ausgewählte geometrische Parameter (\AA , $^\circ$)

P(1)—O(1)	1,46 (2)	P(2)—O(3)	1,442 (5)
P(1)—O(2)	1,56 (2)	P(2)—O(4)	1,578 (6)
P(3)—O(5)	1,451 (5)	P(3)—O(6)	1,595 (6)
P(1)—O(7)	1,59 (2)	P(2)—O(7)	1,600 (4)
P(1)—N(1)	1,65 (2)	P(2)—N(3)	1,645 (7)
P(3)—N(2)	1,653 (6)	P(3)—N(4)	1,668 (7)
N(1)—N(2)	1,428 (7)	N(3)—N(4)	1,445 (7)

C—N (Mittelwert) 1,49 (1); Bereich: 1,47 (1) bis 1,502 (9)

Phenylringe: C—C (Mittelwert) 1,37 (2)

- Engelhardt, U. & Stromburg, B. (1992). *Acta Cryst.* **C48**, 1074–1076.
- Engelhardt, U. & Stromburg, B. (1993). *Acta Cryst.* **C49**, 489–491.
- Hall, S. R. & Stewart, J. M. (1989). Herausgeber. *Xtal2.6 User's Manual*. Univ. Western Australia, Australia, und Maryland, VstA.
- Larson, A. C. (1967). *Acta Cryst.* **23**, 664–665.
- Main, P., Lessinger, L., Woolfson, M. M., Germain, G. & Declercq, J.-P. (1977). *MULTAN77. A System of Computer Programs for the Automatic Solution of Crystal Structures from X-ray Diffraction Data*. Univ. York, England und Louvain, Belgien.
- Stewart, R. F., Davidson, E. R. & Simpson, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.

Acta Cryst. (1993). **C49**, 1646–1649

Structures of 3-Hydroxy-1-(2-methoxyethyl)-2-methyl-4-pyridinone, its Hydrochloride and 1-Ethyl-3-hydroxy-2-methyl-4-pyridinone Hydrochloride Hydrate

GAOYI XIAO, DICK VAN DER HELM* AND
F. H. GOERLITZ

*Chemistry and Biochemistry, University of Oklahoma,
Norman, OK 73019, USA*

ROBERT C. HIDER AND PAUL S. DOBBIN

*Department of Pharmacy, King's College London,
London, England*

(Received 26 August 1992; accepted 4 February 1993)

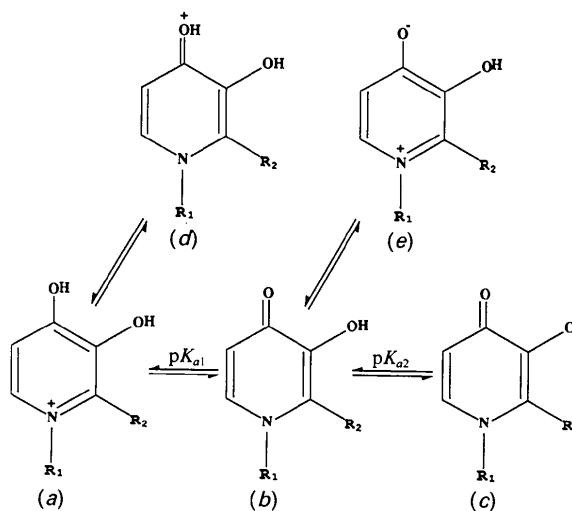
Abstract

3-Hydroxy-1-(2-methoxyethyl)-2-methyl-4(1*H*)-pyridinone (1) exists mainly in the quinoid form with a small contribution from the aromatic zwitterion form, while 3-hydroxy-1-(2-methoxyethyl)-2-methyl-4(1*H*)-pyridinone hydrochloride (2) and 1-ethyl-3-hydroxy-2-methyl-4(1*H*)-pyridinone hydrochloride hydrate (3) are observed to occur in the aromatic form with a minor contribution from the quinoid resonance form. Different substituents at the ring N position do not have significant geometric effects in either the neutral molecules, as a group, or in the hydrochloride salts.

Comment

3-Hydroxy-4-pyridinones are currently being investigated as orally active iron chelators for the treatment

of transfusion-induced iron overload and in particular thalassaemia (Porter, Huehns & Hider, 1989). As part of the continuing structural studies (Hider, Taylor, Walkinshaw, Wang & van der Helm, 1990; Xiao, van der Helm, Hider & Dobbin, 1992; Hider, Dobbin, Taylor, Hall, Porter, Saspong, Xiao & van der Helm, 1993) we report here the structural chemistry of the three title compounds. The crystal structure of (3) was determined earlier (Hider *et al.*, 1990) but a more accurate structure is required for the present comparison studies. The chemical syntheses of these compounds have been described elsewhere (Hider, Kontoghiorges & Silver, 1982). Resonance forms of the title molecules are shown below, where $R_1 = (\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$, $R_2 = \text{CH}_3$ for (1) and (2), and $R_1 = \text{CH}_2\text{CH}_3$, $R_2 = \text{CH}_3$ for (3).



In structure (1), the C(3)—O(1), C(3)—C(4) and C(4)—O(2) bond distances are essentially the same as in the other two neutral 2-methyl congeners (Hider *et al.*, 1990; Nelson, Karpishin, Rettig & Orvig, 1988; Nelson, Rettig & Orvig, 1989; Xiao, van der Helm, Hider & Dobbin, 1992). This implies that different alkyl substituents at the ring N position can be expected to have little effect on the pK_a values of 3-hydroxy-4-pyridinones and their affinities for metal ions. Like other 3-hydroxy-4-pyridinones, the heterocyclic ring of the neutral ligand (1) is mainly in the quinoid form (b) (see scheme above). However, the C(4)—O(2) bond is significantly longer [1.262 (2) Å] than a normal ketone bond (1.210 Å), and therefore an aromatic resonance form (e) contributes to the structure as well, giving a partial negative charge to O(2) and a partial positive charge to N(1). This zwitterionic resonance form is more pronounced for 3-hydroxy-4-pyridinones than for 3-hydroxy-2-pyridinones (Xiao *et al.*, 1992) and the difference is believed to be the cause of the larger